

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10018002
PUBLICATION DATE : 20-01-98

$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb$
(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

APPLICATION DATE : 01-07-96
APPLICATION NUMBER : 08170930

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : UEHARA TOSHIHIRO;

INT.CL. : C22C 38/00 C21D 6/00 C22C 38/58

TITLE : HIGH HARDNESS MARTENSITIC
STAINLESS STEEL EXCELLENT IN
PITTING CORROSION RESISTANCE

$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N$
(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide superior hot workability, low anneal hardness, excellent pitting corrosion resistance after quench-and-temper treatment, and high hardness, to reduce costs, and to improve reliability and service life by specifying the composition of a martensitic stainless steel.

SOLUTION: This martensitic stainless steel has a composition which comprises, by weight, $>0.15-0.40\%$ C, $\leq 2.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, $11.0-15.0\%$ Cr, Mo or Mo and W in the range satisfying $Mo + 1/2W = 1.0$ to 3.0% , $0.01-0.15\%$ N, $>0.2-2.0\%$ Ni, $>2.0-4\%$ Cu, and the balance essentially Fe and in which the value of A, represented by equation (1), and the value of B, represented by equation (2), are regulated to ≤ 10 and ≥ 20 , respectively. In the equations (1) and (2), unadded element among the selective elements is calculated as zero.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-18002

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2		C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
C 2 1 D 6/00	1 0 2		C 2 1 D 6/00	1 0 2 J
C 2 2 C 38/58			C 2 2 C 38/58	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-170930

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月 1 日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 上原 利弘

島根県安来市安来町2107番地の 2 日立金

属株式会社冶金研究所内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【課題】 耐孔食性が良好で、かつ高い硬さを得ることができる安価なマルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびCu 2.0%を越え4%以下を含み、残部が実質的にFeからなる。必要に応じて、V、Ti、Nb、B、Mg、Ca、Alを特定範囲内で添加することができる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え*

* 2.0%以下およびCu 2.0%を越え4%以下を含み、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【請求項2】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびCu 2.0%を越え4%以下を含※

※み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【請求項3】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびCu 2.0%を越え4%以下を含★

★み、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下含み、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【請求項4】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびCu 2.0%を越え4%以下を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲で☆

☆あって、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下含み、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の鋼組成に、B、Mg、Ca、Alのうち1種または2種以上を合計で0.10%以下含有する耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、焼入れ焼戻し後の硬さが50HRC以上であることを特徴とする耐孔◆50

◆食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 $V_{c'100}$ が100mV (vs S.C.E)以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載のマ

ルテンサイト系ステンレス鋼からなり、700~950℃で1回の焼なましを行なった後の硬さが250HV以下であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気中で使用され、水道水、雨水、結露等にさらされる可能性のあるねじ、釘、ボルト、刃物、ばね、あるいはプラスチック成形用金型、プラスチック射出成形機部品等の、優れた耐食性、特に耐孔食性と高い硬さが共に要求される用途に使用されるのに適した耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高い硬さが要求されるねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等には、炭素を比較的多く含む炭素鋼や低合金鋼が一般に広く使用されている。しかし、これらは耐食性に劣るCr等の合金量が少ないため、水道水、雨水、結露等の比較的腐食性の少ない水にさらされた場合においても容易に発錆し、外観上および強度上劣化するという問題があった。これに対して、耐食性の要求される用途にはステンレス鋼が使用される。しかし、SUS304、SUS316等に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性が良好であるが、加工硬化性が大きく冷間加工性が悪いこと、およびかなりの強加工を行なっても硬さが43HRC程度までしかあがらないことから、高い硬さが要求される用途には不適当である。また、SUS430等に代表されるフェライト系ステンレス鋼は、加工硬化性が小さく、冷間加工による加工がしやすいが、硬さが非常に低く、高い硬さが要求される用途には不適当である。

【0003】一方、硬さの高いステンレス鋼としては、マルテンサイト系ステンレス鋼が挙げられるが、自動車用、産業用に多用されている代表的な材料であるSUS410でも耐食性が不十分であること、および硬さもせいぜい42HRC前後であることから、耐食性、硬さともに十分とは言えない。硬さの非常に高いマルテンサイト系ステンレス鋼としてSUS440Cがあるが、これはC量が約1%と高いために58HRC以上の高い硬さが得られるものの、耐食性はステンレス鋼としては必ずしも良好とはいえない。また、ステンレス鋼は、発錆に対する抵抗は比較的大きいが、発錆が少なくても、孔食と呼ばれる局部的な孔状の腐食を起こすことがあり、高強度材ではこれが破壊の起点となり易い問題があった。この他、特開昭57-70265号には、高強度のマルテンサイト系ステンレス鋼が、また特開平6-264194号には、耐錆性に優れたマルテンサイト系ステンレ

*ス鋼およびドリリングタッピンねじ、がそれぞれ提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記、特開昭57-70265号で提案されているマルテンサイト系ステンレス鋼は、Cuを1.0~3.0%、Niを0.2%以下含み、また必要に応じてMoを0.5~3.0%添加するものである。しかし、この鋼は、Cuの含有量が多い反面、Niの添加量が少ないため、熱間加工性の点で必ずしも満足できない問題があった。さらに、組成の組合せによっては、デルタフェライトが形成され易く、この場合、耐孔食性が低下する問題もある。また、特開平6-264194号で提案されるマルテンサイト系ステンレス鋼は、Cuを含まないが、Moを比較的多く含有するものである。しかし、この鋼は、焼なまし後の硬さが1回の焼なまし処理では十分低下しない問題がある。そのため、複数回の焼なまし処理が必要となり、工程が煩雑になるだけでなく、複数回の焼なまし処理後の硬さも必ずしも満足できる低い硬さが得られず、強度の冷間成形を行なうことが困難な点があった。

【0005】そこで、最近、熱間加工や冷間成形が容易で、かつ焼入れ焼戻し後に、良好な耐孔食性と高い硬さを兼備するマルテンサイト系ステンレス鋼が望まれていた。本発明の目的は、熱間加工性が良く、複雑な焼なまし処理を行なわなくても冷間成形が可能であって、かつ焼入れ焼戻し後に耐孔食性が良好で、かつ高い硬さを得ることができる安価なマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者は、13%Cr系のマルテンサイト系ステンレス鋼について、高い硬さと良好な耐孔食性を両立させるべく、鋭意検討を行なった。その結果、耐孔食性を高めるためには、Mo、Nを必須添加とした上でCuの添加が非常に有効であること、またCuは一般に鋼の熱間加工性を害するとされているが、本発明鋼の範囲であれば大幅な熱間加工性の劣化はないこと、またMoを添加するとデルタフェライトが生成しやすくなり、耐孔食性および熱間加工性を低下させるため、有害なデルタフェライトの生成を抑制する目的で少量のNiを同時に添加すること、望ましくはNiを $Ni/Cu > 0.2$ の範囲を保ちながら添加すること、およびNの多量添加が必要であることを見出した。さらにデルタフェライトの抑制には、下記に示す(1)式で示されるCr当量に相当するA値を低く抑え、かつ耐孔食性を高めるには、下記に示す(2)式に示されるB値を高くするように合金元素のバランスを適性化することが本発明の特徴の一つである。

$$A = 40C + 6Si + 2Mn + 4Ni + Cr + 4Mo + 2W + 2Cu + 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【0007】上記のうち、Cu添加は耐孔食性を向上させるだけでなく、冷間加工性も向上させる効果もあるため、できるだけ多く含有させることが望ましいが、Cuの添加量が多くなると熱間加工性が低下する問題が発生する。しかも、熱間加工性を低下させる元素であるMo、N等を含有する13Cr系高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼においては、NiとCuをそれぞれ特定範囲内で共同添加すると共に、NiとCuの量比を $Ni/Cu > 0.2$ とすることで良好な耐食性と冷間加工性が得られ、同時に熱間加工性も大きく損なわない点が本発明の特徴の一つである。また、耐孔食性を損なうことなく、高い硬さを得るには、C量をやや低めの適正量に抑えた上でNを多量に添加することが本発明の他の特徴で*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【0009】また第1発明の望ましい組成は、重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびC

*ある。

【0008】すなわち、本発明の第1発明は、重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびCu 2.0%を越え4%以下を含み、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

※u 2.0%を越え4%以下を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【0010】第2発明は、重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびCu 2.0%を越

え4%以下を含み、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下含み、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【0011】また、第2発明の望ましい組成は、重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、Ni 0.2を越え2.0%以下およびCu 2.0%を越え4%以下を含み、かつNiとC

※uの関係が(3)式を満足する範囲であって、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下含み、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【0012】なお、上記の第1または第2発明のステンレス鋼の鋼組成には、必要に応じてB、Mg、Ca、Alのうち1種または2種以上を合計で0.10%以下で、さらに焼入れ焼戻し後の強度を高める目的からは5%以下のCoを含有させることができる。上記組成の本発明鋼は、焼入れ焼戻し後の硬さが50HRC以上であること、また30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 $V_{c'100}$ が100mV(vs S.C.E)以上であることが好ましく、本発明の上記の新規な組成範囲によって、この特性が達成できる。

【0013】一方、本発明鋼は比較的単純な1回の焼なましで十分低い硬さに下げることができる点にも特徴がある。特に冷間引抜、冷間圧延、冷間鍛造、ねじ軋造、冷間曲げ等の冷間成形を行なう場合には、焼なまし後の硬さは、250HV以下であることが必要である。従来の類似の鋼は焼なましを複数回繰り返さないと焼なまし硬さを300HV以下、望ましくは250HV以下にすることが困難で煩雑な熱処理を行なっていた。本発明鋼は700~950℃で1回の焼なましを行なうことで焼なまし硬さを300HV以下にすることができ、特にNi

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明鋼の各元素の作用について述べる。Cは、13%Cr系ステンレス鋼の焼入れ後にマルテンサイト組織を得るために必要である。また、Cは炭化物生成元素と結び付いて炭化物を形成し、さらに一部はマルテンサイト基地中に固溶することで硬さを高めるのに有効な元素であるが、0.40%を超えて添加するとCrの炭化物を多く形成し過ぎ、基地のCr量を減少させて耐食性を劣化させる原因になる。一方、0.15%以下では十分な硬さが得られなくなるだけでなく、デルタフェライトを生成して耐孔食性、硬さ、および熱間加工性を低下させることから、Cの含有量を0.15%を超え0.40%以下とした。望ましいCの範囲は、0.20~0.35%である。

【0015】Si、Mnは、ともに脱酸のために少量添加するが、2.0%を超えて添加してもより一層の向上効果がみられないことから、いずれも2.0%以下とした。また、Siはフェライトを生成しやすい元素であり、一方Mnはオーステナイトを生成しやすい元素であり、少量であっても基地の組織に多少影響を及ぼすので、望ましくは、いずれも1.0%以下がよい。Niは、デルタフェライトの生成を抑制して耐孔食性を高める。しかし、0.2%以下では、十分な効果が得られず、一方2.0%を超えて添加するとマルテンサイト変態点が低下しすぎ、焼入れ後に完全なマルテンサイト組織が得られにくくなるだけでなく、焼なまし後の硬さが高くなり、冷間加工性を害するので、0.2%を超え

* 2.0%以下とした。望ましいNiの範囲は、0.2%を超え1.0%以下であり、さらに望ましくは0.3~0.8%である。

【0016】また、Niは、Cu添加による熱間加工性の低下を防止するのに有効な元素であるのでCuの添加量に応じて添加するのが望ましい。Cuの他に熱間加工性を低下させるMoやNなどの元素を含有する本発明の13Cr系高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼においては、とりわけNi/Cuの値を0.2を超え、望ましくは0.3以上に規制することが望ましい。

【0017】Crは、不動態皮膜を形成することで耐食性、特に耐孔食性を高める効果を有する重要な元素である。11.0%より少ないと十分な耐食性が得られず、一方、15.0%を超えて添加するとデルタフェライトを生成し、耐孔食性および熱間加工性を劣化させるので、11.0%以上15.0%未満とした。望ましいCrの範囲は、13.0~14.0%である。Moは、不動態皮膜を強化することによって耐孔食性を高めるのに非常に有効な元素であり、本発明鋼に必須添加される。WもMoと同様、耐孔食性を高めるのに有効であるが、W単独ではその効果は小さく、Wを添加する場合は、Moの一部を当量のW(1/2Wが当量のMoに相当)で置換する形で添加するのが望ましい。Mo単独、またはMoとWの両方がMo+1/2Wで1.0%より少ないと耐孔食性が劣化し、一方、3.0%を超えて添加するとデルタフェライトを生成し、逆に耐孔食性を劣化させるだけでなく、熱間加工性も劣化させるので、1.0~3.0%とした。望ましくは、1.5~2.5%である。

【0018】Cuは、Cr、Mo、Nを含む鋼に添加すると主としてデルタフェライトの生成を抑制することによって、焼なまし後のかたさを上昇させることなく耐孔食性を大幅に高めるのに非常に有効な元素である。デルタフェライトを生成させない範囲で添加すれば少量でも効果を発揮するが、安定してデルタフェライトの生成を抑制するには2.0%を超えて添加することが望ましい。しかし、4.0%を超えて添加すると熱間加工性を害するだけでなく、焼入れ後に十分な硬さが得られなくなるので、2.0%を超え4.0%以下とした。なお、より安定した熱間加工性を得るためには、Niの限定理由のところで述べたように、NiとCuの関係がNi/Cu>0.2、望ましくは0.3以上に制限することがより望ましい。

【0019】Nは、マルテンサイト基地中に固溶して焼入れ後の硬さを高めるとともに、耐孔食性を高めるのに非常に有効な元素である。また、デルタフェライトの生成を抑制する効果も大きく、Niのような高価な合金元素を節約して、Niの代わりにNを添加することでデルタフェライトの生成を抑制し、安価に材料を製造するの

にも有効である。0.01%より少ないと十分な効果が得られず、一方、0.15%を越えて添加すると、鋼塊の健全性を害して製造性を劣化させることから、0.01%~0.15%とした。望ましいNの範囲は、0.05~0.15%である。

【0020】V、Ti、Nbは必ずしも添加する必要はないが、一次炭化物を形成することで結晶粒を微細化して硬さおよび延性を向上させるのに有効な元素であり、1種または2種以上を必要に応じて添加する。これらのうち、1種または2種以上が合計で、0.25%を越えて添加すると粗大な一次炭化物を形成し、冷間加工性を害することから1種または2種以上を合計で0.25%以下とするのがよい。

【0021】B、Mg、Ca、Alは、必ずしも添加する必要はないが、酸化物、硫化物を形成することで、結晶粒界に偏析するS、Oを低減し、熱間加工性を向上させるのに有効であり、1種または2種以上を必要に応じて添加する。B、Mg、Ca、Alのうちの1種または2種以上が合計で、0.10%を越えて添加してもより一層の向上効果が得られず、逆に清浄度を低下させて熱間および冷間加工性を害するので、B、Mg、Ca、Alのうちの1種または2種以上を合計で、0.10%以下とするのがよい。

【0022】さらに上記に述べた合金元素は、個々の成分範囲を満足するだけでなく、良好な耐孔食性を得るためには、本発明鋼において規定した式を満足する必要がある。(1)式に示すA値は、本発明鋼のCr当量を示しており、この式のA値の大小がデルタフェライトの生成し易さを左右する重要な指標である。A値は、フェライトを生成しやすい元素であるCr、Si、Mo、W、V、Ti、Nbの重量%に各元素の効果に応じて実験から求めたそれぞれの係数を付した値から、オーステナイトを生成しやすい元素であるC、Mn、Ni、Cu、Nの重量%に各元素の効果に応じてそれぞれ係数を付した値を引いたものである。実験の結果、本発明鋼では、このA値が10を越えるとデルタフェライトを生成し、耐孔食性が大きく低下するだけでなく、熱間加工性、焼入れ後の硬さもやや低下することから、(1)式に示すA値を10以下とした。

【0023】(2)式に示すB値は、本発明鋼の耐孔食性を左右する重要な指標であり、耐孔食性を直接的に向上させる元素であるCr、Mo、W、Cu、Nの重量%に各元素の効果の寄与の程度を実験的に求めた係数を付した値の和で示している。本発明鋼では、このB値が20より小さいと、良好な耐孔食性が得られないので、(2)式に示すB値を20以上とした。上記元素の他、重量%で5%以下のCoを本発明鋼に添加してもよい。Coは基地中に固溶して焼入れ焼戻し後の強度を高める効果を有するが、Coは高価な元素であるので多量の添加は必要でない。また、不純物元素であるP、Sについ

ては、通常の溶解工程で混入するレベルなら問題ないのて特に規定はしないが、耐孔食性の点からは低い方が望ましい。

【0024】次に本発明鋼の特性値の限定理由について述べる。本発明鋼は、適切な焼入れ焼戻しを行なうことによって、SUS304の冷間加工材やSUS410の焼入れ焼戻し材よりも高い硬さを得ることができる。特に、本発明鋼をねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等に使用する場合には、その性能を十分発揮させるために、50HRC以上が必要であるが、本発明鋼では約1000℃以上からの焼入れ後、約300℃以下の低温焼戻しか、または約400~500℃の高温焼戻しを行なうことによって、50HRC以上を得ることができる。但し、ねじ、釘、ボルト等で耐遅れ破壊性が重視される場合は、適正な焼戻し温度を選ぶことによって硬さを低くすることも可能である。

【0025】本発明鋼は、適切な焼入れ焼戻しを行なうことによって、高い硬さを維持しつつ、良好な耐孔食性を得ることができる。耐孔食性の優劣を表す1つの指標として孔食電位が挙げられるが、大気中で使用され、水道水、雨水、結露等の比較的緩やかな腐食環境にさらされる可能性のある部材、部品、工具等に使用しても良好な耐孔食性を示すためには、30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 $V_{c'100}$ が100mV(vs S.C.E)以上が必要であるが、本発明鋼では約1000℃以上からの焼入れ後、約300℃以下の低温焼戻しを行なうことによって、 $V_{c'100}$ を100mV(vs S.C.E)以上とすることができる。ここで孔食とは、鋼の表面に所々に点状に小さな孔を形成する腐食形態であり、ステンレス鋼においてよく見られる腐食の一種である。この孔食が発生すると見栄えが悪くなるだけでなく、その孔を起点として破壊に至る場合がある。なお、孔食電位は、電気化学的な腐食評価試験法として、JIS G 0577に規定される測定方法に従って測定し、電流密度が100 μ A/cm²となるときの電位 $V_{c'100}$ として求める方法である。

【0026】上記に示す特性値は、本発明鋼の製造方法、特に熱処理条件を適切に選ぶことで、用途に応じた組合せとすることが可能である。例えば、冷間成形後、熱処理されるねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等においては、250HV以下の低い焼なまし硬さと50HRC以上の高い焼入れ焼戻し硬さを必要とし、さらに耐孔食性も心配される時は、100mV(vs S.C.E)以上の高い孔食電位も併せ持たせることが可能である。また、冷間成形をしないで、機械加工で成形されるねじ、ボルト、刃物等の場合には、低温焼戻しによって焼入れ焼戻し後の高い硬さと高い孔食電位の組合せとすることができる。また、金型等の工具として使用する場合には、用途によっては高い焼入れ焼戻し硬さのみが必要な場合もあり、また、約300℃以上の高温にさらされる

可能性のある工具に使用される場合には、高い焼入れ焼戻し硬さのみを例えば400～500℃の高温焼戻しで得ることもできる。

【0027】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。表1に示す化学成分をもつ鋼を真空溶解によって溶解し、10kgの鋼塊を得た。ここで、鋼No. 1～17は組成、A値およびB値がいずれも本発明の限定範囲内にある本発明鋼であり、No. 31～35は組成、A値およびB値のいずれか、またはいくつかは本発明の限定範囲からはずれた比較鋼である。これらの鋼を熱間加工によって30mm角の棒材にし、860℃に加熱後、炉冷の焼なましを行なった。さらに1050℃に加熱し30分保持後油冷の焼入れを行なった後、180℃で2時

間の焼戻しを行なった。

【0028】硬さは、焼なまし後についてはビッカース硬度計で、また焼入れ焼戻し後についてはロックウェル硬度計で測定した。また、耐孔食性についてはJIS G0577に準じて脱気した30℃の3.5%塩水中で測定し、電流密度が100μA/cmとなるときの電位 V_{c100} を孔食電位として求めた。また、熱間加工性は、熱間加工時に表面部や角部に疵が多発したものは×印を、疵がわずかではあるが発生したものは△印を、また疵が発生しなかったものは○印を付して評価し、その結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

鋼 No.	化 学 组 成 (wt%)																	A值	B值	Ni/Cu	備考
	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	Cu	N	V	Ti	Nb	B	Mg	Ca	Al	P				
1	0.26	0.43	0.55	0.34	13.54	—	1.87	2.13	0.082	—	—	—	—	—	—	—	Bal.	4.02	24.30	0.16	
2	0.24	0.57	0.58	0.59	13.65	—	2.11	2.35	0.068	—	—	—	—	—	—	—	—	6.28	25.01	0.25	
3	0.27	0.32	0.41	0.56	12.98	—	1.82	2.97	0.073	—	—	—	—	—	—	—	—	—1.01	24.19	0.28	
4	0.22	0.65	0.49	1.34	13.44	—	2.43	3.37	0.069	—	—	—	—	—	—	—	—	3.17	26.99	0.40	
5	0.25	0.27	0.42	1.51	13.63	0.14	1.88	2.63	0.081	—	—	—	—	—	—	—	—	—1.50	26.12	0.58	
6	0.23	0.41	0.59	0.52	13.47	—	1.98	2.74	0.072	—	—	—	—	—	—	—	—	3.75	24.90	0.19	
7	0.25	0.54	0.58	0.53	13.89	—	2.03	2.13	0.087	0.14	—	—	—	—	—	—	—	6.76	25.33	0.25	
8	0.25	0.49	0.42	0.59	13.48	—	2.89	2.09	0.074	—	0.09	—	—	—	—	—	—	5.68	24.69	0.28	
9	0.24	0.53	0.33	0.47	13.22	—	2.12	2.16	0.068	—	—	0.13	—	—	—	—	—	7.03	25.08	0.22	
10	0.25	0.36	0.89	0.52	13.95	—	2.93	2.42	0.076	—	—	—	0.0011	—	—	—	—	2.86	25.35	0.26	
11	0.22	0.16	0.91	0.31	13.61	—	2.14	2.23	0.084	—	—	—	—	0.0019	—	—	—	4.32	25.39	0.14	
12	0.27	0.38	0.62	0.49	13.52	—	2.04	2.09	0.075	—	—	—	—	—	0.0013	—	—	3.53	24.59	0.23	
13	0.24	0.51	0.53	0.38	13.57	—	2.19	2.16	0.094	—	—	—	—	—	—	0.02	—	5.71	25.48	0.18	
14	0.34	0.42	0.54	0.57	13.57	—	1.94	2.13	0.084	0.01	—	0.06	—	—	—	—	—	0.53	24.62	0.27	
15	0.18	0.39	0.61	0.69	11.85	—	2.13	2.04	0.069	—	—	—	0.0008	—	—	—	—	5.49	23.10	0.34	
16	0.24	0.58	0.39	0.81	14.39	—	2.32	2.21	0.079	—	—	—	—	0.0005	—	0.01	—	6.74	26.63	0.37	
17	0.25	0.61	0.41	0.72	13.48	—	2.01	2.36	0.088	—	0.02	0.05	0.0009	0.0003	—	0.02	—	4.57	25.11	0.31	
31	0.25	0.49	0.86	0.57	13.26	—	2.14	4.91	0.089	—	—	—	—	—	—	—	—	—2.13	27.90	0.12	
32	0.23	0.58	0.23	2.18	13.21	—	2.41	0.89	0.064	—	—	—	—	—	—	—	—	6.61	23.97	2.46	
33	0.34	1.24	0.43	2.38	13.24	—	1.52	0.22	0.049	—	—	—	—	—	—	—	—	0.87	19.85	10.82	
34	0.29	0.66	0.14	2.99	13.42	—	1.96	3.75	0.074	—	—	—	—	—	—	—	—	—8.34	25.88	0.80	
35	0.23	1.56	0.47	1.56	14.62	—	2.03	2.06	0.039	—	—	—	—	—	—	—	—	10.43	24.55	0.76	

【0030】

* 40 * 【表2】

15

16

鋼 No.	焼入れ焼戻し 硬さ (HRC)	孔食電位 $V_{c'_{100}}$ (mV vs SCE)	焼戻硬さ (HV)	熱間 加工性	備考
1	54.8	186.6	225	△	本発明鋼
2	54.2	191.2	216	○	"
3	53.9	176.4	246	○	"
4	53.4	183.7	259	○	"
5	54.1	177.1	264	○	"
6	53.9	189.2	214	△	"
7	55.1	169.1	225	○	"
8	54.7	173.8	219	○	"
9	54.9	196.9	223	○	"
10	54.3	184.3	220	○	"
11	54.4	175.7	214	△	"
12	55.2	166.1	218	○	"
13	54.7	168.3	209	△	"
14	55.3	131.2	201	○	"
15	52.1	168.7	216	○	"
16	54.2	186.4	234	○	"
17	54.6	174.5	226	○	"
31	49.7	179.3	207	×	比較鋼
32	55.0	187.6	412	○	"
33	55.3	61.2	426	○	"
34	54.4	187.2	431	×	"
35	49.2	36.1	886	○	"

【0031】表2からわかるように、本発明鋼No. 1～17はいずれも焼入れ焼戻し硬さがHRC50以上と高く、また孔食電位 $V_{c'_{100}}$ も100mV (vs S. C. E) 以上の高い値を示しており、良好な耐孔食性と高硬度を兼備していることがわかる。また、これら本発明鋼No. 1～17は、焼なまし硬さが鋼No. 4、5を除いて、250HV以下であり、冷間加工性も十分可能であることがわかる。鋼No. 4、5は、Niが規定値内であるものの高めであるため、焼なまし硬さが若干高めではあるものの、300HV以下であり、軽度の冷間加工は可能であり、大きな加工率を伴う冷間加工を必要としない場合には、他の発明鋼と同様に良好な耐孔食性と高い焼入れ焼戻し硬さを有するので十分使用可能である。また、本発明鋼No. 1～17のうち、No. 1、6、11、13を除いて熱間加工性は良好であった。また本発明鋼No. 1、6、11、13はNi/Cu比が0.2以下であり、わずかに疵の発生がみられたが、大きな問題はなく、熱間鍛造、熱間圧延等の熱間加工工程によって、素材の製造が可能である。

【0032】これに対して、組成、A値、B値、Ni/Cu比のいずれか一つ以上が本発明に規定した範囲から*

*外れる比較鋼No. 31～35は、焼入れ焼戻し硬さ、孔食電位、焼なまし硬さ、熱間加工性の一つ以上の特性が本発明に比べて悪いことがわかる。特にA値、B値のいずれかが外れる比較鋼No. 33、35は孔食電位が低い値となっており、耐孔食性が不十分である。また、Cu量が高くNi/Cu比の低い比較鋼No. 31およびNi、Cuが高い比較鋼No. 34は熱間加工性が悪く、素材の製造性が悪い。また、Ni量の高い比較鋼No. 32～35は、焼なまし硬さが300HVより高く、冷間加工性が悪いため、素材、部品、部材等の製造性が低下する。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、熱間加工性が良好で、焼なまし硬さが低く、焼入れ焼戻し後の耐孔食性に優れ、かつ高硬度を有する。本発明鋼はこれらの4つの特性を組み合わせることも兼ね備えることもできる。したがって、大気中で使用し、水道水、雨水、結露等にさらされる、ねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等の部品、部材、工具等に用いられ、安価で、かつ信頼性および寿命を大幅に向上でき、工業上顕著な効果を有する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.